

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of

Young-sin PARK et al.

Application No.: Unassigned

Filing Date: January 15, 2004

Title: SOLID ELECTROLYTE, METHOD FOR PREPARING THE SAME, AND BATTERY USING THE SAME

Group Art Unit: Unassigned

Examiner: Unassigned

Confirmation No.: Unassigned

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following priority foreign application(s) in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

Country: Republic of Korea

Patent Application No(s): 10-2003-0006288

Filed: January 30, 2003

In support of this claim, enclosed is a certified copy(ies) of said foreign application(s). Said prior foreign application(s) is referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy(ies) is requested.


Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

Date: January 15, 2004

By



Charles F. Wieland III
Registration No. 33,096



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0006288
Application Number

출원년월일 : 2003년 01월 30일
Date of Application JAN 30, 2003

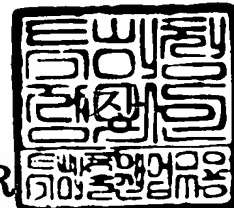
출원인 : 삼성전자주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003 년 03 월 07 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0003
【제출일자】	2003.01.30
【국제특허분류】	H01M
【발명의 명칭】	고체 전해질, 이를 채용한 전지 및 그 고체 전해질의 제조 방법
【발명의 영문명칭】	Solid electrolytes, batteries employing the same and method for preparing the same
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	2003-003435-0
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2003-003436-7
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박영신
【성명의 영문표기】	PARK, Young Sin
【주민등록번호】	700303-1559937
【우편번호】	442-470
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 청명마을 3단지아파트 327동 103호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이종훈
【성명의 영문표기】	LEE, Jong Heun
【주민등록번호】	651027-1110710

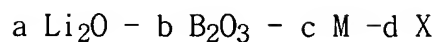
【우편번호】	427-800
【주소】	경기도 과천시 별양동 6번지 주공5단지아파트 501동 1106호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	진영구
【성명의 영문표기】	JIN, Young Gu
【주민등록번호】	710115-1066932
【우편번호】	442-727
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 신나무실주공5단지 504동 501호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이석수
【성명의 영문표기】	LEE, Seok Soo
【주민등록번호】	720716-1914916
【우편번호】	660-020
【주소】	경상남도 진주시 인사동 10-15번지 3통 6반
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이영필 (인) 대리인 이해영 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	9 면 9,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	9 항 397,000 원
【합계】	435,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 고체 전해질 및 이를 채용한 전지에 관한 것이다.

【화학식 1】



상기에서, M은 TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 및 Ta_2O_5 로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나 이상이며, X는 LiCl 및 Li_2SO_4 로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상이며,

$0.4 < a < 0.55$, $0.4 < b \leq 0.55$, $0.02 < c < 0.05$, $a+b+c=1$ 이며, $0 \leq d/(a+b+c) < 0.2$ 이다.

본 발명의 고체 전해질은 이온 전도도가 높으며, 이를 채용하는 리튬 전지 또는 박막 전지는 충방전 속도, 출력 및 사이클 수명이 향상된다.

【대표도】

도 1

【색인어】

리튬 전지, 박막 전지, 고체 전해질

【명세서】**【발명의 명칭】**

고체 전해질, 이를 채용한 전지 및 그 고체 전해질의 제조 방법{Solid electrolytes, batteries employing the same and method for preparing the same}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 통상적인 박막전지의 개략적인 구조를 나타내는 구조도이다.

도 2는 본 발명의 유리질 전해질 형성을 위한 승온 프로파일(profile)이다.

도 3은 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 유리질 고체 전해질 (a) $50\text{Li}_2\text{O}-47\text{B}_2\text{O}_3-3\text{TiO}_2$, (b) $47\text{Li}_2\text{O}-50\text{B}_2\text{O}_3-3\text{V}_2\text{O}_5$, (c) $50\text{Li}_2\text{O}-47\text{B}_2\text{O}_3-3\text{WO}_3$ 의 각 조성물에 리튬 염을 첨가했을 때의 이온전도도를 나타낸 그래프이다.

<도면의 주요 부분에 대한 간단한 설명>

11.... 집전체 12.... 캐소드

13.... 애노드 14.... 고체 전해질

15.... 보호층

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<8> 본 발명은 고체 전해질, 이를 채용한 전지 및 고체 전해질의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 이온 전도 특성과 전기 화학적 안정성이 개선된 고체

전해질, 이를 채용한 리튬 전지 또는 박막 전지 및 그 고체 전해질의 제조 방법에 관한 것이다.

<9> 컴퓨터 기술과 이동 통신의 비약적인 발전으로 시작된 정보 혁명에 의해 정보 기기의 디지털화, 소형화, 멀티미디어화가 급속히 진행되고 있다. 대표적인 휴대용 정보 기기인 노트북, PDA(Personal Digital Assistant), 이동 통신 단말기의 에너지원으로서 중량이 작으면서도 에너지 밀도가 큰 리튬 이온 전지가 시장을 주도하고 있다.

<10> 전자 기기의 소형화가 더욱 진행될 경우 2차 전지가 시스템의 크기를 결정하는 장벽이 되기 쉬운데, 그 대표적인 예로써 CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor), 스마트 IC 카드, 마이크로 센서, 마이크로 로봇 등이 있다. 반도체 공정과 MEMS 기술의 발전으로 예측해 볼 때, 박막 전지는 차세대의 소형 시스템에 대한 에너지원으로 사용될 것으로 기대되고 있다.

<11> 도 1은 종래 기술에 따른 박막 전지의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다. 이를 참조하면, 박막 전지는 기본적으로 집전체(11)상에 캐소드(12), 전해질(14) 및 애노드(13)가 박막 형태로 순차적으로 적층된 구조를 구비하고 있고, 전체적인 두께가 약 10 μ m 정도로 제조됨에 따라 다음과 같은 이점을 갖고 있다.

<12> 즉, 박막으로 증착하여 캐소드 근처에 애노드를 배치함으로써 전류 밀도가 높고, 전지 효율 특성이 우수하며, 박막으로 형성하므로 이온간의 이동 거리가 줄어들게 되어 이온의 이동이 보다 용이해지고 빨라지기 때문에 반응 물질의 함량을 매우 줄일 수 있게 된다. 또한 이와 같은 박막 전지는 특별한 목적에 부합되도록 임의의 모양과 크기로 제작하기가 용이하여 초소형 전자 소자, MEMS(Micro Electro Mechanical System) 소자 및 초소형 센서들을 구동시키는 주 전원으로서 매우 유망하다.

- <13> 박막 전지는 특히 반도체의 제조 공정과 동일한 방법에 따라 제조되기 때문에 반도체 칩 위에 전자 회로와 함께 실장될 수 있어 이를 백업(backup) 전원으로 하는 CMOS(Complementary Metal Oxide Semiconductor) 메모리 칩을 구현할 수 있다. 또한 전자 기기의 불용 공간을 최소화시켜 공간 이용 효율을 극대화시킬 수 있고, 적절한 설계와 식각 공정을 통한 직렬 및 병렬 연결로 다양한 전압 및 용량을 가진 전지로 구현될 수 있어 이용 범위가 매우 광범위하다.
- <14> 박막 전지는 기존의 리튬 이온 전지와 달리 완전한 고상의 Li^+ 이온 전도체가 필요한데, 대기 중에서의 안정성을 고려했을 때 LISICON 계, $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 고용체, $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계, Lipon (Lithium phosphorus oxynitride) 등이 적합한 전해질 재료로 받아들여지고 있다.
- <15> Li^+ 이온전도도가 우수한 결정질 고체 전해질이 보고되고 있지만, 결정 구조가 복잡한 무기 화합물계의 경우 박막으로 증착된 상태에서는 일반적으로 비정질의 성질을 띠며 이를 결정화하기 위해서는 높은 온도의 열처리가 필요하므로 실제 박막 전지에 적용하기에는 어려운 점이 있다.
- <16> 이에 비해 비정질 상태에서 높은 등방성의 전도도를 보이는 유리질 전해질은 결정질 전해질에 비해 박막 형태로 제작하기가 훨씬 용이하며 조성에 따라 이온전도도가 연속적으로 변하므로 증착 시 막 조성의 조절이 자유로운 이점이 있다. 또한, 박막 전지는 전극간의 거리가 수 μm 정도로 작아, 10^{-7} S/cm 정도의 낮은 이온 전도도에서도 전지 형성이 가능하므로, 비교적 낮은 이온전도도를 나타내는 유리질 고체 전해질의 문제점을 해소할 수 있다.

- <17> 현재 가장 크게 주목을 받고 있는 박막 전지용 고체 전해질은 베이츠(Bates) 등이 발표한 (US5338625: John B. Bates et al., Thin film battery and method for making same) 리폰(Lipon)이다. 리폰 고체 전해질은 고주파(radio frequency) 스퍼터링 법으로 Li_3PO_4 타겟을 질소 분위기에서 스퍼터링함으로써 상온에서 $2(\text{초}) \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 의 높은 이온 전도도를 나타내었으며, 특히 양극 또는 음극과 매우 안정한 계면을 형성함으로써 작동 중 전지의 열화가 매우 적기 때문에 박막 전지용 고체 전해질이 가져야 할 대부분의 조건을 충족하는 것으로 보고하였다. 그러나 상기 Lipon 박막의 특성은 박막 형성 시의 공정 변수에 크게 의존하여 재현성이 부족하다는 단점이 있어 (P. Birke et al., Materials for thin film batteries for application in silicon technology, Solid State Ionics 93 (1997) 1~15) 양산에 적용되기까지는 시일이 걸릴 것으로 판단된다.
- <18> 한편, 미국 특허 (US 4184015)에는 하기 화학식 2로 표시되는 고체 전해질을 개시하고 있다.
- <19> 【화학식 2】
- $$(\text{B}_2\text{O}_3, x\text{M}, y\text{N})-\text{aLi}_2\text{O}-\text{bLiQ}$$
- <20> 상기에서 M은 Al_2O_3 , V_2O_5 , P_2O_5 , As_2O_5 및 As_2O_3 로 구성되는 그룹에서 선택되며, N은 SiO_2 및 GeO_2 로 구성되는 그룹에서 선택되며, Q는 F, Cl, Br, S, SO_4 , MoO_4 , WO_4 , N, PO_4 로 구성되는 그룹에서 선택되며, $0 \leq x \leq 0.35$, $0 \leq y \leq 0.8$, $0 < a \leq 0.2$, $b \leq 2a$ 이다.
- <21> 그러나, 상기 화학식 2의 고체 전해질은 100°C 이상의 고온에서만 전도 특성이 양호하여, 전지의 작동 온도가 상온일 경우 이를 채용한 전지는 전지 특성이 불량해 지는 문제가 있다.



<22> 따라서, 21세기를 주도할 초소형 시스템의 에너지원인 박막 전지의 개발을 위해서는 상온에서 이온 전도도가 높고 리폰(Lipon)을 대체할 새로운 유리질 고체 전해질의 개발이 요구된다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<23> 본 발명이 이루고자 하는 첫번째 기술적 과제는 충방전 속도, 출력 및 사이클 수명이 향상된 고용량 전지를 구현할 수 있는 고이온 전도도의 산화물계 유리질 고체 전해질 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

<24> 본 발명이 이루고자 하는 두번째 기술적 과제는 상기 고체 전해질을 채용한 리튬 전지 및 박막 전지를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<25> 상기 첫번째 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, 하기 화학식 1의 고체 전해질을 제공한다.

<26> <화학식 1>

<27> $a \text{ Li}_2\text{O} - b \text{ B}_2\text{O}_3 - c \text{ M} - d \text{ X}$

<28> 상기에서, M은 TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 및 Ta_2O_5 로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나 이상이며, X는 LiCl 및 Li_2SO_4 로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상이며,

<29> $0.4 < a < 0.55$, $0.4 < b \leq 0.55$, $0.02 < c < 0.05$, $a+b+c=1$ 이며, $0 \leq d/(a+b+c) < 0.2$ 이다.

<30> 바람직하게는 a는 0.45 내지 0.52이며, b는 0.45 내지 0.52이며, c는 0.03 내지 0.04이며, d는 0.001 내지 0.15인 것이 좋다.

- <31> 본 발명의 다른 목적을 달성하기 위하여, (a) Li_2O 의 전구체 화합물, B_2O_3 ; 및 TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 및 Ta_2O_5 로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나 이상의 화합물을 혼합하고, 밀링하는 단계;
- <32> (b) 상기 혼합물을 상기 전구체 화합물이 Li_2O 로 분해될 수 있는 온도로 가열하여 상기 전구체 화합물을 Li_2O 로 열분해하는 단계;
- <33> (c) 상기 결과물이 균일하게 혼합된 상태의 용융물을 형성할 수 있는 온도로 상기 결과물을 가열하여 용융물을 얻는 단계
- <34> (d) 상기 용융물을 급냉시켜 유리물을 얻는 단계를 포함하는 고체 전해질 제조 방법을 제공한다.
- <35> 상기 (b) 단계의 상기 전구체 화합물이 Li_2O 로 분해될 수 있는 온도는 600 내지 800°C인 것이, 상기 (c) 단계의 상기 용융물을 형성할 수 있는 온도는 900 내지 1500°C인 것이, 상기 (d) 단계의 상기 용융물을 급냉하는 온도는 0 내지 25°C인 것이 바람직하다.
- <36> 상기 (a) 단계의 혼합물에 혼합하는 LiCl 및 Li_2SO_4 로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상의 화합물의 함량은 상기 Li_2O 의 전구체 화합물, B_2O_3 ; 및 TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 및 Ta_2O_5 로 이루어 그룹에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 전체 화합물 100 몰%에 대하여 0 내지 20몰%가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 15 몰%인 것이 바람직하다.
- <37> 본 발명의 또다른 목적을 달성하기 위하여, 하기 화학식 1로 나타내는 고체 전해질을 채용한 것을 특징으로 하는 리튬 전지를 제공한다.

<38> <화학식 1>

<39> $a \text{Li}_2\text{O} - b \text{B}_2\text{O}_3 - c \text{M} - d \text{X}$

<40> 상기에서, M은 TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 및 Ta_2O_5 로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나 이상이며, X는 LiCl 및 Li_2SO_4 로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상이며,

<41> $0.4 < a < 0.55$, $0.4 < b \leq 0.55$, $0.02 < c < 0.05$, $a+b+c=1$ 이며, $0 \leq d/(a+b+c) < 0.2$ 이다.

<42> 하기 화학식 1로 나타내는 고체 전해질을 채용한 것을 특징으로 하는 박막 전지를 제공한다.

<43> <화학식 1>

<44> $a \text{Li}_2\text{O} - b \text{B}_2\text{O}_3 - c \text{M} - d \text{X}$

<45> 상기에서, M은 TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 및 Ta_2O_5 로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나 이상이며, X는 LiCl 및 Li_2SO_4 로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상이며,

<46> $0.4 < a < 0.55$, $0.4 < b \leq 0.55$, $0.02 < c < 0.05$, $a+b+c=1$ 이며, $0 \leq d/(a+b+c) < 0.2$ 이다.

<47> 이하, 본 발명의 고체 전해질에 대해서 상세히 설명한다.

<48> 본 발명의 고체 전해질은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

<49> <화학식 1>

<50> $a \text{Li}_2\text{O} - b \text{B}_2\text{O}_3 - c \text{M} - d \text{X}$

<51> 상기에서, M은 TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 및 Ta_2O_5 로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나 이상이며, X는 LiCl 및 Li_2SO_4 로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상이며,

<52> $0.4 < a < 0.55$, $0.4 < b \leq 0.55$, $0.02 < c < 0.05$, $a+b+c=1$ 이며, $0 \leq d/(a+b+c) < 0.2$ 이다.

- <53> 일반적으로 망목 형성제(network former)는 단독으로 유리를 형성할 수 있는 물질로서 실리콘(Si), 인(P), 붕소(B), 게르마늄(Ge), 비소(As) 등의 산화물 또는 칼코게나이드(chalcogenide) 화합물이다. 유리질은 상기 망목 형성제 이온 (network former ion)을 포함하는 산소 다면체가 사슬 구조로 이어져 있는 상태이다. 유리상에서는 결정질 상태와는 달리 공유 결합 각과 결합 길이가 변화되며, 유리상에서의 강한 공유결합 특성으로 인해 이온전도도가 낮게 나타난다.
- <54> 망목수식제(network modifier)는 강한 이온 결합 특성을 가지는 물질로서, 이들은 단독으로 유리상을 형성하지는 않으나, 망목형성제와 함께 사용할 경우 망목형성제 내의 두 개의 양이온을 연결하는 산소 결합을 끊으면서 이들과 이온 결합함으로써 망목형성제의 구조적인 변화를 일으킨다. 이 때 망목수식제의 양이 증가함에 따라 두 개의 인접한 음이온 간의 거리는 줄어들게 되어 전위 장벽의 깊이를 줄이는 효과를 가져오므로 수식제의 첨가는 이온 전도에 유리한 경로를 제공해 주게 된다.
- <55> 본 발명의 고체 전해질은 망목 형성제(network former)로 B_2O_3 , 망목 수식제(network modifier)로 Li_2O 및 Li^+ 의 이온 전도도를 향상시키기 위한 산화물로 TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 및 Ta_2O_5 로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상을 필수적으로 포함하고 있다.
- <56> 본 발명에서는 망목 형성제로서 B_2O_3 를 사용하며, 여기에 망목 수식제(network modifier)인 Li_2O 를 첨가하면 비가교 산소(NBO: Non-Bridging Oxygen)가 두 개 생기면서 두 개의 Li^+ 이온은 전기적 중성 조건(electrical neutrality condition)을 만족시키기 위해 비가교 산소 부근에 위치하게 된다. 이와 같은 과정은 B_2O_3 다면체의 연결성을 감소시키므로, 점도와 유리 전이온도(Glass Transition Temperature)의 감소를 가져온다.

<57> 이온 전도의 측면에서는 Li_2O 첨가에 의한 유리 구조 변화는 더욱 중요하다. 망목 수식제 이온은 공유 결합으로 망목 (network)을 구성하는 이온에 비해 이동도가 매우 크기 때문에 대부분의 전도는 망목 수식제 이온에 의해 일어난다. Li^+ 이온의 이동도와 국부적인 중성 조건을 같이 고려하면, 전장을 인가했을 때 Li^+ 이온의 이동은 비가교 산소 사이를 호핑(hopping)하는 것으로 해석할 수 있다. 따라서 유리질 고체 전해질의 이온 전도도를 향상하기 위해서는 전하 수송체(charge carrier)의 농도 증가 및 전도를 위한 활성화 에너지의 감소가 필수적이다.

<58> 망목 수식제인 Li_2O 를 첨가하면 첨가량에 비해서 매우 큰 값의 전도도 증가를 관찰할 수 있다. 이에 대한 일례는 후술하는 실시예의 표 1로부터 알 수 있다. 이는 Li_2O 가 전도를 위하여 Li^+ 이온의 농도를 증가시킬 뿐만 아니라, 연결성이 강한 공유 결합의 유리 망목이 Li 수식제에 의해 많이 파괴되었기 때문으로 해석할 수 있다. 전도를 위한 활성화 에너지는 비가교 산소 사이를 이동할 때의 틈새의 크기에 의해 결정되는 스트레인 에너지 항과 양이온과 음이온으로 구성된 유리 망목을 통과할 때 발생하는 정전기적 인력 및 척력에 의해 결정되는 정전기적 에너지 항을 들 수 있다.

<59> 따라서 Li^+ 이온의 전도도를 향상시키기 위해서 유리의 공간적 및 정전기적 구조를 조절하는 것이 가장 중요하다. 이런 노력의 일환으로 본 발명에서는 TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Ta_2O_5 등의 다른 산화물을 첨가하여 Li^+ 이온 전도도를 향상시키고자 하였다.

<60> $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 계의 고체 전해질에 TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Ta_2O_5 등의 다른 산화물을 첨가하게 되면, 유리의 구조를 더욱 개방적인 상태로 만들어서 활성화 에너지를 줄일 수 있어 이온 전도도가 향상될 수 있다.



<61> 보다 구체적으로, 본 발명에서 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 계에 제3의 산화물을 첨가하는 이유는 유리의 구조를 보다 전도가 잘 되는 방향으로 개질하는 데 있다. 첨가물에 의한 유리의 구조 변화는 이온의 원자가(Z)를 이온 반경(r)으로 나눈 이온 포텐셜 (Z/r)로 이해할 수 있다. 첨가제가 없는 순수한 유리의 망목은 공유 결합으로 이루어진 다면체의 무질서한 배열(random array)로 균형 잡혀져 있다. 첨가된 물질의 이온 포텐셜이 클수록, 일정 거리에 있는 주위 이온에 정전기적인 영향을 크게 미침을 의미하므로, 망목의 균형을 많이 흐트리게 된다. 따라서, 유리 구조의 변형도 크게 일어난다.

<62> 본 발명의 고체 전해질은 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 계의 고체 전해질에 제3의 첨가물로 TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 및 Ta_2O_5 로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 하나 이상으로 구성된다.

<63> 상기 고체 전해질에 추가로 리튬 염인 LiCl 및 Li_2SO_4 로 구성되는 그룹에서 선택된 하나 이상의 화합물이 첨가될 수 있다.

<64> 상기의 리튬염이 추가된 본 발명의 고체 전해질은 하기 화학식 1로 표시될 수도 있다.

<65> <화학식 1>

<66> $a \text{Li}_2\text{O} - b \text{B}_2\text{O}_3 - c \text{M} - d \text{X}$

<67> 상기에서, M 은 TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 및 Ta_2O_5 로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나 이상이며, X 는 LiCl 및 Li_2SO_4 로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상이며,

<68> $0.4 < a < 0.55$, $0.4 < b \leq 0.55$, $0.02 < c < 0.05$, $a+b+c=1$ 이며, $0 \leq d/(a+b+c) < 0.2$ 이다.

<69> 상기에서 a 는 0.45 내지 0.52이며, b 는 0.45 내지 0.52이며, c 는 0.03 내지 0.04이며, d 는 0.001 내지 0.15인 것이 더욱 바람직하다.



- <70> 상기 고체 전해질에서 Li_2O 의 몰비 a 가 0.4 이하이면 이동 가능한 리튬 이온의 농도가 너무 낮아 이온 전도도가 매우 낮은 값 (10^{-7} S/cm 이하)을 나타내며, 0.55 보다 크게 되면 유리 구조가 과도하게 파괴되어 유리의 상 분리(phase separation)가 일어나거나 부분 결정화 또는 완전 결정화가 진행되어 유리상을 형성할 수 없는 문제점이 있다.
- <71> 또한, B_2O_3 의 몰비 b 값이 0.4 보다 작게 되면 유리 상을 이루는 B_2O_3 의 양이 작아서 상기 고체 전해질은 유리상을 형성할 수 없는 문제점이 있으며, 0.55보다 크게 되면 이온 전도에 기여하는 Li_2O - B_2O_3 의 첨가량이 작아지게 되어 이온 전도도가 저하된다.
- <72> 또한, 제 3의 화합물 형태로 첨가되는 M 산화물은 TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Ta_2O_5 중의 일종이며 상기 고체 전해질에서 0.02 이하이면 첨가물의 첨가 효과가 미미하며, 0.05 이상의 조성에서는 결정화가 발생하게 된다. 이는 본 발명의 첨가물인 TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Ta_2O_5 의 경우 이온포텐셜이 크기 때문에 과량을 첨가할 경우 결정화가 이루어진 것으로 판단된다.
- <73> 또한, 상기 고체 전해질에 리튬 염이 첨가될 수있으며 리튬 염의 첨가에 의해 고체 전해질의 이온전도도는 향상된다. 이때 상기 고체 전해질에서 추가로 첨가되는 리튬 염의 몰비 d 가 0.2 보다 크게 되면 유리 구조가 과도하게 파괴되어 유리의 상 분리(phase separation)가 일어나거나 첨가한 리튬 염 자체의 응집(agglomeration) 현상이 발생하여 유리상의 부분적인 결정화가 진행되는 문제점이 있다. 부분 결정화 또는 완전 결정화가 진행되어 유리상을 형성할 수 없는 문제점이 있다.

<74> 이하, 본 발명의 고체 전해질의 제조 방법에 대해 상세히 설명한다. 본 발명의 고체 전해질은 (a) Li_2O 의 전구체 화합물, B_2O_3 ; 및 TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 및 Ta_2O_5 로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나 이상의 화합물을 혼합하고, 밀링하는 단계; (b) 상기 혼합물을 상기 전구체 화합물이 Li_2O 로 분해될 수 있는 온도로 가열하여 상기 전구체 화합물을 Li_2O 로 열분해하는 단계; (c) 상기 결과물이 균일하게 혼합된 상태의 용융물을 형성할 수 있는 온도로 상기 결과물을 가열하여 용융물을 얻는 단계 및 (d) 상기 용융물을 급냉시켜 유리물을 얻는 단계를 포함하는 방법으로 제조된다.

<75> Li_2O 는 상온에서 불안정하므로, 원료 물질로 상온에서 안정한 Li_2CO_3 를 사용한다. 분말 형태의 Li_2CO_3 , B_2O_3 와 TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 및 Ta_2O_5 로 구성되는 그룹에서 선택된 어느 하나 이상의 화합물을 혼합하고, 칭량(weighing)하여 볼 밀링(ball milling)한다. 상기 (a) 단계에서 Li^+ 의 전기 전도도 향상을 위하여 분말 형태의 LiCl 및 Li_2SO_4 로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상의 화합물을 추가하여 혼합하고, 칭량(weighing)하여 볼 밀링(ball milling)할 수 있다.

<76> 상기 (a) 단계의 혼합물의 혼합비는 상기 Li_2O 의 전구체 화합물, B_2O_3 ; 및 TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 및 Ta_2O_5 로 이루어 그룹에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 전체 화합물 100 몰%에 대하여 상기 Li_2O 의 전구체 화합물 40 내지 55 몰%, 상기 B_2O_3 40 내지 55 몰% 및 상기 TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 및 Ta_2O_5 로 이루어 그룹에서 선택되는 하나 이상의 화합물 2 내지 5 몰%인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 상기 Li_2O 의 전구체 화합물 45 내지 52 몰%, 상기 B_2O_3 45 내지 52 몰% 및 상기 TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 및 Ta_2O_5 로 이루어 그룹에서 선택되는 하나 이상의 화합물 3 내지 4 몰%인 것이 더욱 바람직하다.



- <77> 상기 (a) 단계의 혼합물에 혼합하는 LiCl 및 Li₂SO₄로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상의 화합물의 함량은 상기 Li₂O의 전구체 화합물, B₂O₃; 및 TiO₂, V₂O₅, WO₃ 및 Ta₂O₅ 로 이루어 그룹에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 전체 화합물 100 몰%에 대하여 0 내지 20몰%가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1 내지 15몰%가 좋다.
- <78> 상기 (b) 단계의 상기 전구체 화합물이 Li₂O로 분해될 수 있는 온도는 600 내지 800℃인 것이 바람직하다. 상기 전구체 화합물을 상기 600~800℃에서 30분 내지 1시간 30분 동안 가열하여 Li₂CO₃을 열분해 한다. 이때, Li₂CO₃로부터 CO₂가 제거 된다.
- <79> 상기 (c) 단계의 상기 용융물을 형성할 수 있는 온도 온도는 900 내지 1500℃인 것이 바람직하다. 상기 분말을 900-1500℃의 온도 범위에서 가열하여 승온하면서 유리물을 생성한다. 천천히 승온하면서 유리의 형성을 확인하는 방법으로 유리(glass)가 생성될 수 있는 최소의 온도를 찾는다. 이 때 유리물을 지나치게 고온에서 생성할 경우 유리 내의 리튬(Li) 성분 휘발에 의한 조성 변화를 유발할 수 있으므로, 가능한 한 저온에서 유리물을 생성한다.
- <80> 상기 형성된 유리물을 급속 냉각하여 본 발명의 고체 전해질을 얻을 수 있는데, 상기 (d) 단계의 상기 용융물을 급냉하는 온도는 0 내지 25℃인 것이 바람직하다.
- <81> 이어서, 본 발명에 따른 고체 전해질을 채용한 리튬 전지 및 박막 전지에 대하여 설명한다.
- <82> 리튬 전지의 구조 내에 본 발명의 고체 전해질을 채용하면 본 발명의 리튬 전지를 얻을 수 있다.
- <83> 그러면, 본 발명의 고체 전해질을 채용한 리튬 전지의 제조 방법을 설명한다.



<84> 먼저 캐소드 집전체 상에 활물질 조성물로서 바나듐 산화물(V_2O_5), 리튬-망간 산화물($LiMn_2O_4$), 리튬-코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬-니켈 산화물($LiNiO_2$) 등을 코팅 및 건조하여 캐소드 활물질층을 형성하여 캐소드를 제조한다. 이와 별도로 애노드 활물질인 리튬 금속이나 리튬 합금, 그래파이트(graphite) 등을 애노드 집전체 상에 롤 프레싱하여 애노드 활물질층을 형성함으로써 애노드를 제조한다. 상기 캐소드와 애노드 사이에 상기 본 발명의 고체 전해질을 개재한 다음, 이를 순서대로 적층하고 진공 조건하에서 실링하여 리튬 이차 전지를 얻을 수 있다.

<85> 박막 전지의 구조 내에 본 발명의 고체 전해질을 박막으로 형성시키면 본 발명의 박막 전지를 얻을 수 있다.

<86> 그러면, 본 발명의 고체 전해질을 채용한 박막전지의 제조방법을 도 1을 참조하며 설명한다.

<87> 먼저 집전체(11) 상에 바나듐 산화물(V_2O_5), 리튬-망간 산화물($LiMn_2O_4$), 리튬-코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬-니켈 산화물($LiNiO_2$) 등의 캐소드(12) 활물질을 진공 증착하여 박막형태의 캐소드(12)를 형성한다. 그 위에 상기 본 발명의 고체 전해질을 진공 증착하여 고체 전해질층(14)를 형성한다. 마지막으로 리튬 금속이나 리튬 합금, 또는 실리콘 합금, 주석 합금 등의 애노드 활물질을 열 증착법 또는 스퍼터링법으로 증착하여 애노드(13)을 형성함으로써 박막 전지를 얻을 수 있다. 상기 박막 전지 위에 보호층(15)이 형성되어 있을 수 있다.

<88> 이하, 본 발명을 하기 실시 예를 들어 상세하게 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시 예로만 한정되는 것은 아니다.

<89> 실시예 1

<90> Li_2O 의 전구체로서 상온에서 안정한 Li_2CO_3 와 B_2O_3 , TiO_2 를 사용하여 원하는 유리 (glass) 조성에 해당하는 분말을 칭량(weighing)한 후 에탄올을 사용하여 20시간 볼 밀링(ball milling) 한 후 가열판(hot plate)에서 교반하면서 건조하였다.

<91> 제조된 분말을 백금도가니(50cc)에 충전 한 후 도 2의 그림과 같은 승온 프로파일에 따라 승온하였다. 이때 Li_2CO_3 의 분해를 위해 700°C 에서 1시간 동안 유지했다. 이후 $900\text{--}1500^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 온도를 약 100°C 정도씩 올려가며 용융물의 형성을 확인하는 방법으로 용융물(glass)이 생성될 수 있는 최소의 온도를 찾았다. 이 때 용융물을 지나치게 고온에서 생성할 경우 유리 내의 리튬 성분의 휘발에 의한 조성 변화를 유발할 수 있으므로, 가능한 한 저온에서 유리물을 생성하였다.

<92> 유리물의 투명도와 점도가 충분하다고 판단되면, 엘리베이터 박스로(爐)에서 도가니를 급히 꺼내 직육면체 모양의 스테인레스 몰드(mold)에 부었다. 이와 같은 방법으로 유리를 형성할 경우 용융물이 엘리베이터에서 내려와 몰딩(molding) 되는데 걸리는 시간은 약 5-7초 정도이었으며, 스테인레스의 방열특성을 고려하면 충분히 빠른 속도로 냉각(quenching) 되었다고 보기는 어렵다. 따라서, 일부 조성의 경우 냉각 속도(quenching rate)가 충분하지 않아 유리의 결정화가 일어났다. 이런 경우, 스테인레스 몰드를 사용하지 않고, 용융물을 도가니 채로 물속에 집어넣는 방식을 사용하여 유리의 형성을 위한 냉각 속도를 높였다.

<93> 유리의 냉각 및 분리 후 유리의 투명도를 관찰하여 유리의 상분리가 일어났는지를 확인하였다. 상분리가 일어나지 않은 투명한 유리를 두께 1mm 정도의 판으로 가공한 후 #3000 까지의 사포로 표면을 연마하였다. 은 페이스트(Ag paste)로 원형 전극을 시편의

양쪽에 스크린 프린팅(screen printing)하여 형성한 후, 100℃의 건조기에서 2시간 동안 건조하였다.

<94> 제조된 시편은 SI 1260 임피던스/게인-상 분석기(impedance/gain-phase analyzer) (Model No. SI 1260, Solartron, Inc., Farnborough, U.K.)로 복소 임피던스를 측정하고, 임피던스 반원(semicircle)의 크기로부터 유리의 이온전도도를 측정하였다. 유리의 결정화 정도를 알아보기 위해 X-레이 회절 분석을 시행하였다.

<95> 상기 고체 전해질의 Li_2O , B_2O_3 , TiO_2 함량에 따른 이온 전도도는 하기 표 1에 정리되어 있다.

<96> 【표 1】

조성 (mole %)			이온 전도도 (S/cm)
Li_2O	B_2O_3	TiO_2	
40	55	5	5.2×10^{-8}
45	52	3	2.6×10^{-7}
48	49	3	3.7×10^{-7}
50	47	3	1.3×10^{-6}
52	45	3	1.0×10^{-6}
55	40	5	결정화됨

<97> 표 1을 참조하면, 실시예 1의 고체 전해질은 Li_2O 의 함량이 증가할수록 이온 전도도가 증가하였으며, $50\text{Li}_2\text{O}-47\text{B}_2\text{O}_3-3\text{TiO}_2$ 의 조성에서 가장 높은 이온 전도도인 약 $1.3 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 의 전도도를 나타내었다. 이때 전체 조성 범위에서 TiO_2 의 첨가량이 5 몰% 이상이면 투명한 유리상을 얻을 수 없었으며, X-레이 회절 분석 결과 TiO_2 결정상이 확인되었다.

<98> 실시예 2

<99> 원료 물질로서 TiO_2 대신에 V_2O_5 를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 유리질 고체 전해질을 제조하였다. 이때의 조성에 따른 유리질 고체 전해질의 이온전도도 변화를 표 2에 나타내었다.

<100> 【표 2】

조성 (mole %)			이온 전도도 (S/cm)
Li_2O	B_2O_3	V_2O_5	
40	55	5	1.5×10^{-9}
42	55	3	1.0×10^{-7}
45	52	3	1.7×10^{-7}
47	50	3	1.1×10^{-6}
55	40	5	결정화됨

<101> 표 2를 참조하면, 실시예 2의 고체 전해질은 Li_2O 의 함량이 증가할수록 이온 전도도가 증가하였으며, $47\text{Li}_2\text{O}-50\text{B}_2\text{O}_3-3\text{V}_2\text{O}_5$ 의 조성에서 가장 높은 이온 전도도인 약 $1.1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 의 전도도를 나타내었다. 이때 부분적으로는 V_2O_5 가 8 몰% 첨가될 때까지는 유리상을 얻을 수 있었으나, 이온 전도도는 매우 낮은 값을 나타내었다.

<102> 실시예 3

<103> 원료 물질로서 TiO_2 대신에 WO_3 , 또는 Ta_2O_5 를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 유리질 고체 전해질을 제조하였다. 이때의 조성에 따른 유리질 고체 전해질의 이온전도도 변화를 표 3 및 표 4에 나타내었다.

<104>

【표 3】

조성 (mole %)			이온 전도도 (S/cm)
Li ₂ O	B ₂ O ₃	WO ₃	
40	55	5	결정화됨
42	55	3	2.8×10^{-7}
47	50	3	5.2×10^{-7}
50	47	3	1.5×10^{-7}
50	45	5	4.3×10^{-7}
55	42	3	4.0×10^{-9}

<105> 【표 4】

조성 (mole %)			이온 전도도 (S/cm)
Li ₂ O	B ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	
40	55	5	5.6×10^{-9}
45	50	5	2.4×10^{-7}
47	48	5	2.8×10^{-7}
50	45	5	4.3×10^{-7}
52	45	3	4.2×10^{-8}

<106> 표 3 및 표 4를 참조하면 실시예 3의 고체 전해질은 47Li₂O-50B₂O₃-3WO₃, 50Li₂O-45B₂O₃-5Ta₂O₅의 조성에서 각각 가장 높은 이온 전도도인 약 5.2×10^{-7} S/cm 및 4.3×10^{-7} S/cm의 이온전도도를 나타내었다.

<107> 실시예 4

<108> 실시예 1~3에서 제조된 고체 전해질의 이온전도도를 더욱 향상시키기 위하여 실시예 1~3에서 최대 이온전도도를 나타내는 조성에 리튬 염으로 LiCl 또는 Li₂SO₄를 추가로 첨가하였다.

<109> $50\text{Li}_2\text{O}-47\text{B}_2\text{O}_3-3\text{TiO}_2$, $47\text{Li}_2\text{O}-50\text{B}_2\text{O}_3-3\text{V}_2\text{O}_5$, $47\text{Li}_2\text{O}-50\text{B}_2\text{O}_3-3\text{WO}_3$ 각 화합물 100몰%에 대하여 리튬 염인 Li_2SO_4 를 추가로 15 몰%까지 첨가하여 실시예 1과 동일한 방법으로 유리질 고체 전해질을 제조하였다. 리튬염 첨가에 따른 이온전도도의 변화를 도 3(a)~(c)에 나타내었다.

<110> 도 3을 참조하면 상기 고체 전해질은 리튬 염 첨가에 의해 이온전도도가 더욱 증가하여 최대 이온 전도도인 약 $5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 의 높은 이온전도도를 나타내었다.

<111> 이상에서처럼 본 발명은 종래 유리질계 고체 전해질 재료에 비해 이온 전도도 특성이 크게 향상된 새로운 고체 전해질을 얻을 수 있었다.

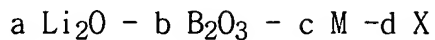
【발명의 효과】

<112> 본 발명의 고체 전해질은 우수한 리튬 이온전도도를 나타내며 리튬 염을 첨가함으로써 이온 전도 특성을 크게 향상시킬 수 있다. 따라서, 이 고체 전해질을 채용하면, 충전 속도와 사이클 특성이 우수하며 전극과 전해질 계면의 화학적 안정성이 크게 개선되어 수명 특성이 향상된 리튬 전지 또는 박막 전지를 제조할 수 있다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

하기 화학식 1로 표시되는 고체 전해질:

< 화학식 1 >



상기에서, M은 TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 및 Ta_2O_5 로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나 이상이며, X는 LiCl 및 Li_2SO_4 로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상이며,

$0.4 < a < 0.55$, $0.4 < b \leq 0.55$, $0.02 < c < 0.05$, $a+b+c=1$ 이며, $0 \leq d/(a+b+c) < 0.2$ 이다.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, a는 0.45 내지 0.52이며, b는 0.45 내지 0.52이며, c는 0.03 내지 0.04이며, d는 0.001 내지 0.15인 것을 특징으로 하는 고체 전해질.

【청구항 3】

(a) Li_2O 의 전구체 화합물, B_2O_3 ; 및 TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 및 Ta_2O_5 로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나 이상의 화합물을 혼합하고, 밀링하는 단계;

(b) 상기 혼합물을 상기 전구체 화합물이 Li_2O 로 분해될 수 있는 온도로 가열하여 상기 전구체 화합물을 Li_2O 로 열분해하는 단계; 및

(c) 상기 결과물이 균일하게 혼합된 상태의 용융물을 형성할 수 있는 온도로 상기 결과물을 가열하여 용융물을 얻는 단계

(d) 상기 용융물을 급냉시켜 유리물을 얻는 단계를 포함하는 고체 전해질 제조 방법.

【청구항 4】

제 3항에 있어서, 상기 (a) 단계의 혼합물에 LiCl 및 Li₂SO₄로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상의 화합물을 더 혼합하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 제조 방법.

【청구항 5】

제 3항에 있어서, 상기 (b) 단계의 상기 전구체 화합물이 Li₂O로 분해될 수 있는 온도는 600 내지 800℃인 것을 특징으로 하는 고체 전해질 제조 방법.

【청구항 6】

제 3항에 있어서, 상기 (c) 단계의 상기 용융물을 형성할 수 있는 온도는 900 내지 1500℃인 것을 특징으로 하는 고체 전해질 제조 방법.

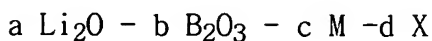
【청구항 7】

제 3항에 있어서, 상기 (d) 단계의 상기 용융물을 급냉하는 온도는 0 내지 25℃인 것을 특징으로 하는 고체 전해질 제조 방법.

【청구항 8】

하기 화학식 1로 나타내는 고체 전해질을 채용한 것을 특징으로 하는 리튬 전지:

<화학식 1>



상기에서, M은 TiO₂, V₂O₅, WO₃ 및 Ta₂O₅로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나 이상이며, X는 LiCl 및 Li₂SO₄로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상이며,



1020030006288

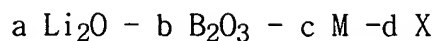
출력 일자: 2003/3/8

$0.4 < a < 0.55$, $0.4 < b \leq 0.55$, $0.02 < c < 0.05$, $a+b+c=1$ 이며, $0 \leq d/(a+b+c) < 0.2$ 이다.

【청구항 9】

하기 화학식 1로 나타내는 고체 전해질을 채용한 것을 특징으로 하는 박막 전지:

< 화학식 1 >



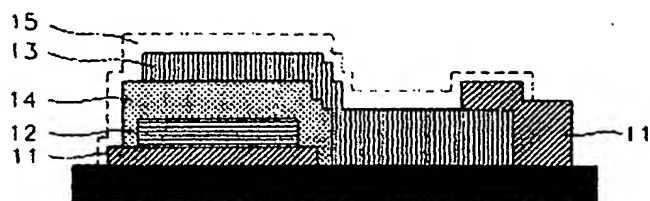
상기에서, M은 TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 및 Ta_2O_5 로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나 이상이며, X는 LiCl 및 Li_2SO_4 로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상이며,

$0.4 < a < 0.55$, $0.4 < b \leq 0.55$, $0.02 < c < 0.05$, $a+b+c=1$ 이며, $0 \leq d/(a+b+c) < 0.2$ 이다.

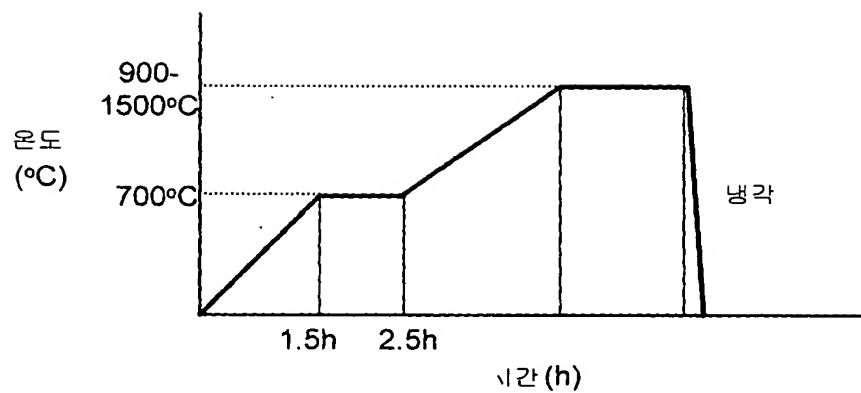


【도면】

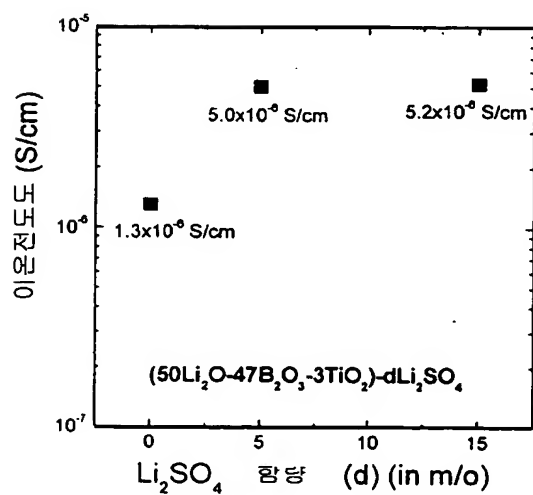
【도 1】



【도 2】



【도 3a】

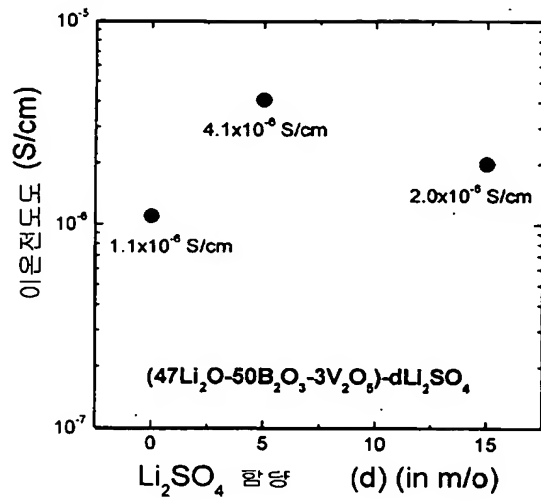




1020030006288

출력 일자: 2003/3/8

【도 3b】



【도 3c】

